

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
13. Januar 2005 (13.01.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2005/003260 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C10G 33/04,  
C08G 83/00, 63/12

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/006651

(22) Internationales Anmeldedatum:  
19. Juni 2004 (19.06.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
103 29 723.5 2. Juli 2003 (02.07.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): CLARIANT GMBH [DE/DE]; Brüningsstrasse 50,  
65929 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LEINWEBER, Dirk  
[DE/DE]; Bahnhofstrasse 6, 84453 Mühldorf (DE).  
FEUSTEL, Michael [DE/DE]; Auf der Nonnenwiese  
34, 55278 Königernheim (DE). WASMUND, Elisa-  
beth [DE/DE]; Kalkweg 11, 84508 Burgkirchen (DE).  
GRUNDNER, Heidi [DE/DE]; Kanalstrasse 14, 84518  
Garching/Alz (DE).

(74) Anwalt: MIKULECKY, Klaus; Clariant Service GmbH,  
Patente, Marken, Lizenzen, Am Unisys-Park 1, 65843  
Sulzbach (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,  
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,  
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,  
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- mit geänderten Ansprüchen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

WO 2005/003260 A1

(54) Title: ALKOXYLATED DENDRIMERS, AND USE THEREOF AS BIODEGRADABLE DEMULSIFIERS

(54) Bezeichnung: ALKOXYLIERTE DENDRIMERE UND IHRE VERWENDUNG ALS BIOLOGISCH ABBAUBARE EMUL-  
SIONSSPALTER

(57) Abstract: Disclosed is the use of alkoxyated dendrimers which have a molecular weight of 2400 to 100,000 g/mole and are  
alkoxyated with C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> alkylene oxide groups or a mixture of such alkylene oxide groups such that the alkoxyated dendrimer is  
provided with an alkoxylation rate of 1 to 100 alkylene oxide units per free OH group, for breaking oil/water emulsions at quantities  
of 0.0001 to 5 percent by weight relative to the oil content of the emulsion that is to be demulsified.

(57) Zusammenfassung: Verwendung alkoxylierter Dendrimere mit einem Molekulargewicht von 2400 bis 100.000 g/mol, die mit  
C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylenoxidgruppen oder einer Mischung solcher Alkylenoxidgruppen alkoxyliert sind, so dass das alkoxylierte Dendrimer  
einen Alkoxyierungsgrad von 1 bis 100 Alkylenoxideinheiten pro freier OH-Gruppe aufweist, zur Spaltung von Öl/Wasser-Emul-  
sionen, in Mengen von 0,0001 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Ölgehalt der zu spaltenden Emulsion.

## Beschreibung

## Alkoxylierte Dendrimere und ihre Verwendung als biologisch abbaubare Emulsionsspalter

5

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung alkoxylierter Dendrimere zur Spaltung von Wasser-Öl-Emulsionen, insbesondere in der Rohölgewinnung.

10

Rohöl fällt bei seiner Förderung als Emulsion mit Wasser an. Vor der Weiterverarbeitung des Rohöls müssen diese Rohölemulsionen in den Öl- und den Wasseranteil gespalten werden. Hierzu bedient man sich im allgemeinen sogenannter Erdölemulsionsspalter. Es handelt sich bei Erdölemulsionsspaltern um grenzflächenaktive polymere Verbindungen, die in der Lage sind, innerhalb kurzer Zeit die erforderliche Trennung der Emulsionsbestandteile zu bewirken.

15

Als Erdölemulsionsspalter sind in US-4 321 146 Alkylendioxid-Blockcopolymere und in US-5 445 765 alkoxylierte Polyethylenimine offenbart. Diese können als einzelne Komponenten, in Mischungen mit anderen Emulsionsspaltern, oder auch als vernetzte Produkte eingesetzt werden. Vernetzungen werden beispielsweise mittels Umsetzungen von alkoxylierten niedermolekularen Alkoholen (wie z.B. Glycerin oder Pentaerythrit) oder alkoxylierten Alkylphenolformaldehydharzen mit bifunktionellen Verbindungen wie Diepoxiden oder Diisocyanaten durchgeführt. Solche vernetzten Verbindungen werden in US-5 759 409 und US-5 981 687 offenbart.

25

US-4 558 120 und US 4 737 550 beschreiben engmaschige sternförmige Polymere (Amidoamin-Dendrimere), die/als wasserlösliche Demulgatoren (genauer: Deoiler) für Rohöl/Wasser-Emulsionen eingesetzt werden können. Diese Produkte wurden weder alkoxyliert noch zur Spaltung von Wasser/Rohöl-Emulsionen eingesetzt.

30

Die Verwendung von alkoxylierten, alkylierten bzw. veresterten dendritischen Polyestern (insbesondere Boltorne® der Firma Perstorp) wird in US-6 114 458

beschrieben. Die Produkte sollen unter anderem als Härter für wärmehärtende Harze, als Viskositätsmodifikatoren für lineare Polymere oder als Stabilisatoren für Suspensionen und Emulsionen geeignet sein.

- 5 Die unterschiedlichen Eigenschaften (z.B. Asphalt-, Paraffin- und Salzgehalt, chemische Zusammensetzung der natürlichen Emulgatoren) und Wasseranteile verschiedener Rohöle machen es unabdingbar, die bereits vorhandenen Erdölemulsionsspalter weiter zu entwickeln. Insbesondere steht eine niedrige Dosier-  
10 rate und breite Anwendbarkeit des einzusetzenden Erdölemulsionsspaltes neben der anzustrebenden höheren Effektivität aus ökonomischer und ökologischer Sicht im Vordergrund. Weiterhin werden zunehmend Emulsionsspalter benötigt, die eine gute biologische Abbaubarkeit sowie eine geringe Bioakkumulation aufweisen, um die in Diskussion geratenen Produkte auf Alkylphenolbasis zu ersetzen.

15

Es ergab sich somit die Aufgabe, neue alkylphenolfreie Erdölemulsionsspalter zu entwickeln, die den bereits bekannten Produkten in der Wirkung überlegen sind, in noch niedrigerer Dosierung eingesetzt werden können und eine bessere biologische Abbaubarkeit aufweisen.

20

Es stellte sich überraschenderweise heraus, dass alkoxylierte dendritische Polyester (Dendrimere) bereits bei sehr niedriger Dosierung eine ausgezeichnete Wirkung als Erdölemulsionsspalter zeigen. Zudem zeigten sie deutlich bessere biologische Abbaubarkeiten nach OECD 306 im Vergleich zu vielen

25

herkömmlichen kommerziellen Emulsionsspaltern.

- Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung alkoxylierter Dendrimere mit einem Molekulargewicht von 2400 bis 100.000 g/mol, die mit C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylenoxidgruppen oder einer Mischung solcher Alkylenoxidgruppen alkoxyliert  
30 sind, so dass das alkoxylierte Dendrimer einen Alkoxylierungsgrad von 1 bis 100 Alkylenoxideinheiten pro freier OH-Gruppe aufweist, zur Spaltung von Öl/Wasser-Emulsionen, in Mengen von 0,0001 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Ölgehalt der zu spaltenden Emulsion.

Diese alkoxylierten Dendrimere sind bevorzugt aus Dendrimeren durch Alkoxylierung der freien OH-Gruppen mit einem C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylenoxid oder einer Mischung solcher Alkylenoxide im molaren Überschuss erhältlich, so dass das alkoxylierte Dendrimere den genannten Alkoxylierungsgrad aufweist. Dendrimere sind auch kommerziell erhältlich. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Boltorn® H20 und H310 (Perstorp).

Die Herstellung und die molekularen Strukturen der erfindungsgemäß verwendeten Dendrimere sind in US-5 418 301 umfassend beschrieben. Es handelt sich hierbei um dendritische Polyester, die aus einem zentralen Startmolekül (in der Regel ein Di- oder Polyol) und anschließender sukzessiver Mehrfach-Veresterung mit einer zwei weitere reaktive Gruppen besitzenden Carbonsäure (wie beispielsweise Dimethylolpropansäure) aufgebaut werden. Abb. 1 zeigt das Reaktionsprinzip.

15

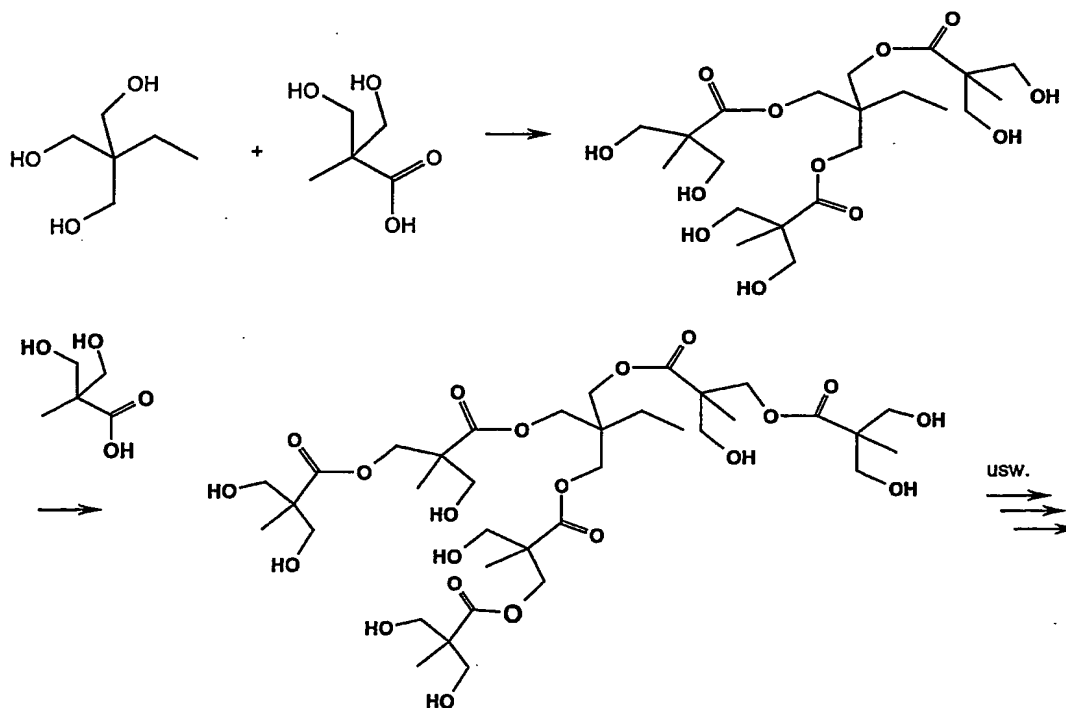


Abb. 1: Prinzipieller Aufbau dendritischer Polyester durch Umsetzung von Trimethylolpropan und 2,2-Dimethylolpropansäure

Die zur Alkoxylierung verwendeten Dendrimere sind dendritische Polyester, im  
5 allgemeinen basierend auf einem mono-, di- oder polyfunktionellen Startalkohol  
und einer Carbonsäure, die wenigstens zwei Hydroxygruppen aufweist, als  
dendritische Wachstumskomponente. Bei dem verwendeten Startalkohol handelt  
es sich vorzugsweise um Bis(trimethylolpropan), Bis(trimethylolethan),  
Dipentaerythrit, Pentaerythrit, alkoxyliertes Pentaerythrit, Trimethylolethan,  
10 Trimethylolpropan, alkoxyliertes Trimethylolpropan, Glycerin, Diglycerin,  
Triglycerin, Polyglycerin, Neopentylglykol, Dimethylolpropan, Sorbitol oder  
Mannitol.

Bei der Carbonsäure, die zum dendritischen Kettenwachstum führt, handelt es  
15 sich vorzugsweise um Dimethylolpropansäure,  $\alpha,\alpha$ -Bis(hydroxymethyl)butansäure,  
 $\alpha,\alpha,\alpha$ -Tris(hydroxymethyl)ethansäure,  $\alpha,\alpha$ -Bis(hydroxymethyl)pentansäure,  
 $\alpha,\alpha$ -Bis(hydroxy)propansäure oder 3,5-Dihydroxybenzoesäure.

Die sternförmigen monodispersen Dendrimere werden mit einem oder mehreren  
20 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylenoxiden, vorzugsweise Ethylenoxid (EO) oder Propylenoxid (PO),  
alkoxyliert. Das Alkoxylierungsmittel wird im molaren Überschuss angewandt. Die  
Alkoxylierung erfolgt, wie im Stand der Technik bekannt, durch Umsetzung der  
Dendrimere mit einem Alkylenoxid unter erhöhtem Druck von im allgemeinen 1,1  
bis 20 bar bei Temperaturen von 50 bis 200°C. Die Alkoxylierung erfolgt an den  
25 freien OH-Gruppen der Dendrimere. Es wird so viel Alkylenoxid eingesetzt, dass  
der mittlere Alkoxyierungsgrad zwischen 1 und 100 Alkylenoxideinheiten pro freier  
OH-Gruppe liegt. Unter mittlerem Alkoxyierungsgrad wird hier die  
durchschnittliche Zahl von Alkoxyeinheiten verstanden, die an jede freie OH-  
Gruppe angelagert wird. Er liegt vorzugsweise bei 2 bis 70, insbesondere bei 5 bis  
30 50, speziell bei 20 bis 40.

Vorzugsweise wird die Alkoxylierung erst mit PO und dann mit EO durchgeführt.  
Das Verhältnis von EO zu PO im alkoxylierten Dendrimer liegt vorzugsweise  
zwischen 1:1 und 1:10, insbesondere 1:2 bis 1:10. Erfindungsgemäß kann die

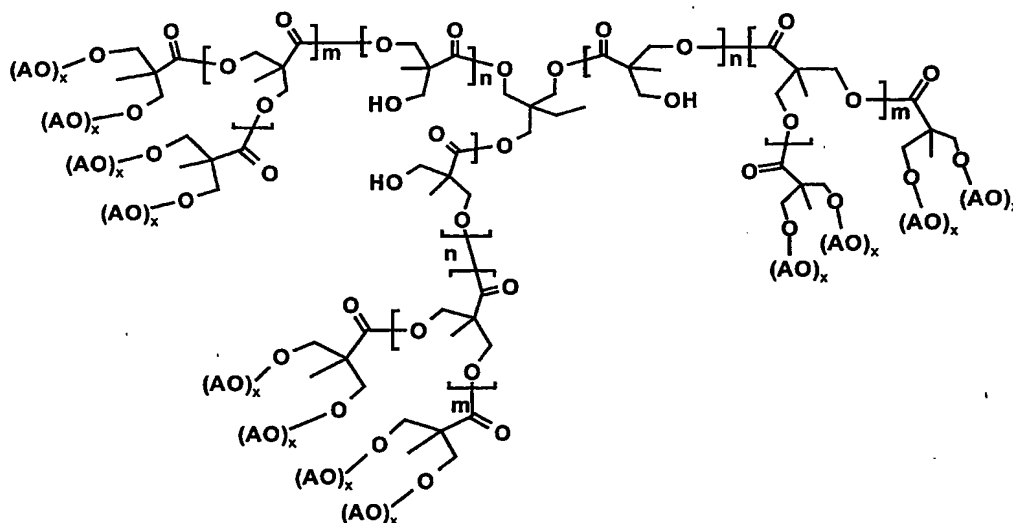
Alkoxylierung allerdings auch in umgekehrter Reihenfolge, erst EO, dann PO oder mit einer Mischung aus PO und EO erfolgen.

Das nach Alkoxylierung erhaltene Dendrimer hat vorzugsweise ein

- 5 Molekulargewicht von 2.400 bis 80.000 Einheiten, insbesondere von 10.000 bis 50.000 Einheiten, speziell 15.000 bis 30.000.

Die nach dem beschriebenen Verfahren hergestellten alkoxylierten Dendrimere werden beispielhaft auf Basis eines Dendrimers aus Trimethylolpropan und 2,2-

- 10 Dimethylolpropansäure durch folgende Struktur wiedergegeben (Formel 1):



(AO)<sub>x</sub>-O-Reste stehen für die alkoxylierten OH-Gruppen, worin AO eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-

- 15 Alkylenoxeinheit und x die Alkoxyierungsgrade darstellen. n und m stehen für den entsprechenden Kondensationsgrade von 2,2-Dimethylolpropansäure und sind detailliert in US-5 418 301 beschrieben.

Ein bevorzugter Gegenstand vorliegender Erfindung ist die Verwendung der

- 20 alkoxylierten Dendrimere als Spalter für Öl/Wasser-Emulsionen in der Erdölförderung.

Erfindungsgemäß können die alkoxylierten Dendrimere zur Erhöhung des Molekulargewichts und damit zur Verbesserung der Spalteigenschaften mit multifunktionellen Vernetzern wie im Stand der Technik bekannt umgesetzt werden.

5

Folgende Vernetzer sind besonders bevorzugt:

- Bisphenol-A-diglycidylether, Butan-1,4-dioldiglycidylether, Hexan-1,6-dioldiglycidylether, Ethylenglykoldiglycidylether, Cyclohexandimethanoldiglycidylether, Resorcindiglycidylether,
- 10 Glycerindiglycidylether, Glycerintriglycidylether, Glycerinpropoxylatriglycidylether, Polyglycerinpolyglycidylether, *p*-Aminophenoltriglycidylether, Polypropylenglykoldiglycidylether, Pentaerythritetraglycidylether, Sorbitolpolyglycidylether, Trimethylolpropantriglycidylether, Castoröltriglycidylether, Diaminobiphenyltetraglycidylether, Sojaölepoxid,
- 15 Adipinsäure, Maleinsäure, Phthalsäure, Maleinsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid, Dodecylbernsteinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Trimellitsäureanhydrid, Pyromellitsäureanhydrid, Dimethoxydimethylsilan, Diethoxydimethylsilan, Tetraalkoxysilane, Toluoldiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat.

20

Die genannten Vernetzer bzw. chemisch verwandte Verbindungen werden bevorzugt im Bereich von 0,1 – 10, besonders bevorzugt 0,5 – 5 und speziell 1,0 – 2,5 Gew.-%, bezogen auf das alkoxylierte Dendrimer, eingesetzt.

- 25 Zur Verwendung als Erdölemulsionsspalter werden die alkoxylierten Dendrimere den Wasser-Öl-Emulsionen zugesetzt, was vorzugsweise in Lösung geschieht. Als Lösungsmittel für die alkoxylierten Dendrimere werden paraffinische oder aromatische Lösungsmittel bevorzugt. Die vernetzten alkoxylierten Dendrimere werden in Mengen von 0,0001 bis 5, vorzugsweise 0,0005 bis 2, insbesondere
- 30 0,0008 bis 1 und speziell 0,001 bis 0,1 Gew.-% bezogen auf den Ölgehalt der zu spaltenden Emulsion verwendet.

## Allgemeine Versuchsvorschriften für die Alkoxylierung

### Ethylenoxid

- 5 Die in den folgenden Beispielen genannten Dendrimere wurden in einen 1 l-Glasautoklaven eingebracht und der Druck im Autoklaven mit Stickstoff auf ca. 0,2 bar Überdruck eingestellt. Es wurde langsam auf 140°C aufgeheizt und nach Erreichen dieser Temperatur der Druck erneut auf 0,2 bar Überdruck eingestellt. Danach wurde bei 140°C die gewünschte Menge EO (siehe Beispiele) zudosiert,
- 10 wobei der Druck 4,5 bar nicht übersteigen sollte. Nach beendeter EO-Zugabe ließ man noch 30 Minuten bei 140°C nachreagieren.

### Propylenoxid

- 15 Die in den folgenden Beispielen genannten Dendrimere wurden in einen 1 l-Glasautoklaven eingebracht und der Druck im Autoklaven mit Stickstoff auf ca. 0,2 bar Überdruck eingestellt. Es wurde langsam auf 130°C aufgeheizt und nach Erreichen dieser Temperatur der Druck erneut auf 0,2 bar Überdruck eingestellt. Danach wurde bei 130°C die gewünschte Menge PO zudosiert (siehe Beispiele),
- 20 wobei der Druck 4,0 bar nicht übersteigen sollte. Nach beendeter PO-Zugabe ließ man noch 30 Minuten bei 130°C nachreagieren.

- Der Alkoxylierungsgrad wurde mittels  $^{13}\text{C}$ -NMR bestimmt. Diese Bestimmungsmethode ist für die Zwecke vorliegender Erfindung stets
- 25 anzuwenden.

Boltorn<sup>®</sup> H20 und Boltorn<sup>®</sup> H310 sind Dendrimere aus einer Dihydroxycarbonsäure und einem Polyol.



## Beispiele

### Beispiel 1:

Boltorn® H20 + 10 mol PO/OH + 5 mol EO/OH

5 (mittlere Molmasse laut GPC ca. 11500 g/mol)

### Beispiel 2:

Boltorn® H20 + 20 mol PO/OH + 10 mol EO/OH

(mittlere Molmasse laut GPC ca. 22900 g/mol)

10

### Beispiel 3:

Boltorn® H20 + 10 mol EO/OH + 10 mol PO/OH

(mittlere Molmasse laut GPC ca. 15200 g/mol)

### 15 Beispiel 4:

Boltorn® H20 + [10 mol EO/OH + 10 mol PO/OH]-Mischung

(mittlere Molmasse laut GPC ca. 15600 g/mol)

### Beispiel 5:

20 Boltorn® H20 + 40 mol PO/OH + 20 mol EO/OH

(mittlere Molmasse laut GPC ca. 47500 g/mol)

### Beispiel 6:

Boltorn® H310 + 20 mol PO/OH + 10 mol EO/OH

25 (mittlere Molmasse laut GPC ca. 39600 g/mol)

### Beispiel 7:

Boltorn® H310 + [20 mol PO/OH + 10 mol EO/OH]-Mischung

(mittlere Molmasse laut GPC ca. 40200 g/mol)

30

### Beispiel 8:

Boltorn® H310 + 20 mol PO/OH + 20 mol EO/OH

(mittlere Molmasse laut GPC ca. 53500 g/mol)

**Beispiel 9:**

Boltorn<sup>®</sup> H310 + 10 mol EO/OH + 10 mol PO/OH  
(mittlere Molmasse laut GPC ca. 27100 g/mol)

**5 Beispiel 10:**

Vernetzung des alkoxylierten Dendrimers aus Beispiel 1 mit Bisphenol-A-diglycidylether

- In einem 250 ml Dreihalskolben mit Kontaktthermometer, Rührer und
- 10 Rückflusskühler wurden 100 g alkoxyliertes Dendrimer unter leichter Stickstoffspülung auf 80°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wurden 2,5 g Bisphenol-A-diglycidylether (80%ige Lösung in einem aromatischen Lösungsmittel) zügig zugetropft. Daraufhin wurde die Reaktionstemperatur auf
- 15 120°C erhöht und die Reaktionsmischung 8 h rühren gelassen bis mittels Titration der Epoxidzahl kein unumgesetzter Diglycidylether mehr nachgewiesen werden konnte. Das Produkt wurde am Rotationsverdampfer zur Trockene einrotiert (Ausbeute: 101,9 g) und die Molmasse über GPC ( $M^* \approx 18200$  g/mol, Standard Polyethylenglykol) analysiert.

**20 Beispiel 11**

Vernetzung des alkoxylierten Dendrimers aus Beispiel 1 mit Dodecylbernsteinsäureanhydrid

- In einem 250 ml Dreihalskolben mit Kontaktthermometer, Rührer und
- 25 Wasserabscheider wurden 100,0 g alkoxyliertes Dendrimer, 1,5 g Alkylbenzolsulfonsäure und 3,5 g Dodecylbernsteinsäureanhydrid bei Raumtemperatur vorgelegt. Daraufhin wurde die Reaktionsmischung auf 165°C aufgeheizt und weitere 8 h bei dieser Temperatur rühren gelassen, bis sich im Wasserabscheider kein Reaktionswasser mehr bildete (Reaktionskontrolle:
- 30 Säurezahl). Das Produkt wurde am Rotationsverdampfer zur Trockene einrotiert (Ausbeute: 102,9 g) und die Molmasse über GPC ( $M^* \approx 19800$  g/mol, Standard Polyethylenglykol) analysiert.

**Beispiel 12**

Vernetzung des alkoxylierten Dendrimers aus Beispiel 1 mit Toluol-2,4-diisocyanat

- In einem 250 ml Dreihalskolben mit Kontaktthermometer, Rührer und
- 5 Rückflusskühler wurden 100,0 g alkoxyliertes Dendrimer unter leichter Stickstoff-Spülung auf 60°C aufgeheizt. Daraufhin wurden bei dieser Temperatur 3,0 g Toluol-2,4-diisocyanat langsam zugetropft. Die Reaktionstemperatur wurde auf 100°C erhöht und die Reaktionsmischung weitere 8 h bei dieser Temperatur gerührt (Reaktionskontrolle: Isocyanatzahl). Das Produkt wurde am
- 10 Rotationsverdampfer zur Trockene einrotiert (Ausbeute: 102,8 g) und die Molmasse über GPC ( $M^* \approx 21400$  g/mol, Standard Polyethylenglykol) analysiert.

Bestimmung der Spaltwirksamkeit von Erdölemulsionsspaltern

- 15 Zur Bestimmung der Wirksamkeit eines Emulsionsspalter wurde die Wasserabscheidung aus einer Rohölemulsion pro Zeit sowie die Entwässerung und Entsalzung des Öls bestimmt. Dazu wurden in Spaltergläser (konisch zulaufende, verschraubbare, graduierte Glasflaschen) jeweils 100 ml der Rohölemulsion eingefüllt, jeweils eine definierte Menge des Emulsionsspalter mit
- 20 einer Mikropipette knapp unter die Oberfläche der Ölemulsion zudosiert und der Spalter durch intensives Schütteln in die Emulsion eingemischt. Danach wurden die Spaltergläser in ein Temperierbad (30°C und 50°C) gestellt und die Wasserabscheidung verfolgt.
- 25 Während und nach beendeter Emulsionsspaltung wurden Proben von dem Öl aus dem oberen Teil des Spalterglases (sog. Topöl) entnommen und der Wassergehalt nach Karl Fischer und der Salzgehalt konduktometrisch bestimmt. Auf diese Weise konnten die neuen Spalter nach Wasserabscheidung sowie Entwässerung und Entsalzung des Öls beurteilt werden.

30

Spaltwirkung der beschriebenen Emulsionsspalter

Ursprung der Rohölemulsion: Holzkirchen Sonde 3, Deutschland

Wassergehalt der Emulsion: 46 %  
 Salzgehalt der Emulsion: 5 %  
 Demulgiertemperatur: 50°C

## 5 Tabelle 1:

Wirksamkeit von alkoxylierten Dendrimeren als Emulsionsspalter im Vergleich zu Standardprodukten (Dosierrate 20 ppm)

Wasserab- scheidung [ml] pro Zeit [min]	5	10	20	30	45	60	90	120	180	Wasser im Topöl [%]	Salz im Topöl [ppm]
Produkt aus 1	0	0	5	11	27	33	38	42	44	0,79	152
Produkt aus 2	1	4	10	16	35	42	45	45	45	0,40	98
Produkt aus 3	2	5	12	18	36	42	45	45	46	0,32	73
Produkt aus 4	2	5	13	19	37	43	45	45	45	0,38	68
Produkt aus 5	4	9	18	27	38	43	45	46	46	0,14	25
Produkt aus 6	1	5	12	18	34	42	44	44	45	0,58	94
Produkt aus 7	1	6	13	19	34	43	45	45	45	0,51	81
Produkt aus 8	2	8	17	28	39	44	45	46	46	0,27	31
Produkt aus 9	5	10	23	32	40	45	46	46	46	0,21	20
Produkt aus 10	4	9	23	34	42	45	45	46	46	0,27	32
Produkt aus 11	2	5	13	25	35	42	42	43	43	0,59	78
Produkt aus 12	3	10	24	32	40	45	45	45	46	0,15	22
Standard 1: Dissolvan 1952 (Vergleich)	0	0	3	6	10	17	23	28	32	1,59	420
Standard 2: Dissolvan 4738 (Vergleich)	0	0	0	4	10	24	33	39	39	0,92	205

10

## Tabelle 2:

Biologische Abbaubarkeit alkoxylierter Dendrimere (*closed bottle test* nach OECD 306) im Vergleich zu Standardprodukten

Biologische Abbaubarkeit [%] nach	14 Tagen	28 Tagen
Produkt aus 1	25,7	46,8
Produkt aus 6	32,9	55,6
Produkt aus 10	30,7	49,5
Produkt aus 12	45,7	62,5
Standard: Dissolvan 1952 (Vergleich)	4,0	9,3
Standard: Dissolvan 4738 (Vergleich)	19,8	26,3
Referenz (Natriumbenzoat) (Vergleich)	61,7	82,4

## Patentansprüche

1. Verwendung alkoxycylierter Dendrimere mit einem Molekulargewicht von 2400 bis 100.000 g/mol, die mit C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylenoxidgruppen oder einer Mischung  
5 solcher Alkylenoxidgruppen alkoxycyliert sind, so dass das alkoxycylierte Dendrimer einen Alkoxycylierungsgrad von 1 bis 100 Alkylenoxideinheiten pro freier OH-Gruppe aufweist, zur Spaltung von Öl/Wasser-Emulsionen, in Mengen von 0,0001 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Ölgehalt der zu spaltenden Emulsion.
- 10 2. Verwendung gemäß Anspruch 1, wobei es sich bei dem Dendrimer um dendritische Polyester basierend auf einem mono-, di- oder polyfunktionellen Startalkohol und einer Carbonsäure als dendritische Wachstumskomponente, die wenigstens zwei Hydroxygruppen aufweist, handelt.
- 15 3. Verwendung gemäß Anspruch 1 und/oder 2, wobei es sich bei dem verwendeten Startalkohol um Bis(trimethylolpropan), Bis(trimethylolethan), Dipentaerythrit, Pentaerythrit, Alkoxycyliertes Pentaerythrit, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Alkoxycyliertes Trimethylolpropan, Glycerin, Diglycerin, Triglycerin, Polyglycerin, Neopentylglykol, Dimethylolpropan, Sorbitol oder  
20 Mannitol handelt.
4. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, wobei es sich bei der Carbonsäure zum dendritischen Kettenwachstum um Dimethylolpropansäure,  $\alpha,\alpha$ -Bis(hydroxymethyl)butansäure,  
25  $\alpha,\alpha,\alpha$ -Tris(hydroxymethyl)ethansäure,  $\alpha,\alpha$ -Bis(hydroxymethyl)pentansäure,  $\alpha,\alpha$ -Bis(hydroxy)propansäure oder 3,5-Dihydroxybenzoesäure handelt.
5. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, wobei die alkoxycylierten Dendrimere ein Molekulargewicht von 10000 bis 50.000 g/mol  
30 aufweisen.
6. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, bei denen der mittlere Alkoxycylierungsgrad zwischen 1 und 70 Alkylenoxideinheiten pro

freier OH-Gruppe beträgt.

7. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, worin das Alkylenoxid Ethylenoxid oder Propylenoxid ist.

5

8. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, worin eine Mischalkoxylierung mit Ethylenoxid und Propylenoxid im Verhältnis von 1:2 bis 1:10 vorliegt.

- 10 9. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, wobei die alkoxylierten Dendrimere mittels Bisphenol-A-diglycidylether, Butan-1,4-dioldiglycidylether, Hexan-1,6-dioldiglycidylether, Ethylenglykoldiglycidylether, Cyclohexandimethanoldiglycidylether, Resorcindiglycidylether, Glycerindiglycidylether, Glycerintriglycidylether, Glycerinpropoxylatriglycidylether, 15 Polyglycerinpolyglycidylether, *p*-Aminophenoltriglycidylether, Polypropylenglykoldiglycidylether, Pentaerythrittetraglycidylether, Sorbitolpolyglycidylether, Trimethylolpropantriglycidylether, Castoröltriglycidylether, Diaminobiphenyltetraglycidylether, Sojaölepoxid, Adipinsäure, Maleinsäure, Phthalsäure, Maleinsäureanhydrid, 20 Bernsteinsäureanhydrid, Dodecylbernsteinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Trimellitsäureanhydrid, Pyromellitsäureanhydrid, Dimethoxydimethylsilan, Diethoxydimethylsilan, Toluoldiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat vernetzt werden.

**GEÄNDERTE ANSPRÜCHE**

[beim Internationalen Büro am 28 September 2004 (28.09.04) eingegangen;  
ursprüngliche Ansprüche 1-9 durch neue Ansprüche 1-9 ersetzt (2 Seiten)]

1. Verwendung alkoxylierter Dendrimere, welche dendritische Polyester sind,  
mit einem Molekulargewicht von 2400 bis 100.000 g/mol, die mit C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-  
5 Alkylenoxidgruppen oder einer Mischung solcher Alkylenoxidgruppen alkoxyliert  
sind, so dass das alkoxylierte Dendrimer einen Alkoxylierungsgrad von 1 bis 100  
Alkylenoxideinheiten pro freier OH-Gruppe aufweist, zur Spaltung von Öl/Wasser-  
Emulsionen, in Mengen von 0,0001 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Ölgehalt der  
zu spaltenden Emulsion.
- 10 2. Verwendung gemäß Anspruch 1, wobei es sich bei dem Dendrimer um  
dendritische Polyester basierend auf einem mono-, di- oder polyfunktionellen  
Startalkohol und einer Carbonsäure als dendritische Wachstumskomponente, die  
wenigstens zwei Hydroxygruppen aufweist, handelt.
- 15 3. Verwendung gemäß Anspruch 1 und/oder 2, wobei es sich bei dem  
verwendeten Startalkohol um Bis(trimethylolpropan), Bis(trimethylolethan),  
Dipentaerythrit, Pentaerythrit, Alkoxyliertes Pentaerythrit, Trimethylolethan,  
Trimethylolpropan, Alkoxyliertes Trimethylolpropan, Glycerin, Diglycerin,  
20 Triglycerin, Polyglycerin, Neopentylglykol, Dimethylolpropan, Sorbitol oder  
Mannitol handelt.
4. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, wobei es  
sich bei der Carbonsäure zum dendritischen Kettenwachstum um  
25 Dimethylolpropansäure,  $\alpha,\alpha$ -Bis(hydroxymethyl)butansäure,  
 $\alpha,\alpha,\alpha$ -Tris(hydroxymethyl)ethansäure,  $\alpha,\alpha$ -Bis(hydroxymethyl)pentansäure,  
 $\alpha,\alpha$ -Bis(hydroxy)propansäure oder 3,5-Dihydroxybenzoesäure handelt.
5. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, wobei  
30 die alkoxylierten Dendrimere ein Molekulargewicht von 10000 bis 50.000 g/mol  
aufweisen.
6. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, bei



denen der mittlere Alkoxyierungsgrad zwischen 1 und 70 Alkylenoxideinheiten pro freier OH-Gruppe beträgt.

7. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, worin  
5 das Alkylenoxid Ethylenoxid oder Propylenoxid ist.

8. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, worin eine Mischalkoxylierung mit Ethylenoxid und Propylenoxid im Verhältnis von 1:2 bis 1:10 vorliegt.

10

9. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, wobei die alkoxylierten Dendrimere mittels Bisphenol-A-diglycidylether, Butan-1,4-dioldiglycidylether, Hexan-1,6-dioldiglycidylether, Ethylenglykoldiglycidylether, Cyclohexandimethanoldiglycidylether, Resorcindiglycidylether,  
15 Glycerindiglycidylether, Glycerintriglycidylether, Glycerinpropoxylatriglycidylether, Polyglycerinpolyglycidylether, *p*-Aminophenoltriglycidylether, Polypropylenglykoldiglycidylether, Pentaerythritetraglycidylether, Sorbitolpolyglycidylether, Trimethylolpropantriglycidylether, Castoröltriglycidylether, Diaminobiphenyltetraglycidylether, Sojaölepoxid,  
20 Adipinsäure, Maleinsäure, Phthalsäure, Maleinsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid, Dodecylbernsteinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Trimellitsäureanhydrid, Pyromellitsäureanhydrid, Dimethoxydimethylsilan, Diethoxydimethylsilan, Toluoldiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat vernetzt werden.